

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-288804

(43)Date of publication of application : 13.10.1992

---

(51)Int.Cl.

H01F 7/02  
H01F 1/053

---

(21)Application number : 03-078543

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 18.03.1991

(72)Inventor : NAGAI TAKESHI  
YAJIMA KOICHI

---

## (54) PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the corrosion resistance of a magnet by improving the adhesive property of an epoxy resin layer.

CONSTITUTION: An Ni-plated layer which does not contain a brightening agent containing S is provided on the surface of a permanent magnet body by electro plating. Then, heat treatment is performed at 200° C or higher, and the oxidation of the surface of the Ni-plated layer is made to progress. Thereafter, an epoxy resin layer is especially formed by the application of a resin. When the epoxy resin layer is formed by cation electrodeposition application, the hardening of the resin applied film by baking is performed at the temperature of 180-260° C. At this time, the heat treatment of the Ni-plated layer and the baking and hardening of the resin applied film can be performed at the same time at the temperature of 200-260° C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-288804

(43) 公開日 平成4年(1992)10月13日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 7/02 1/053	Z	7135-5E  7371-5E	H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数7(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-78543	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月18日	(72) 発明者	永井 武司 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	矢島 弘一 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 永久磁石体表面に、電気めっきによりS含有光沢剤を含まないNiめっき層を設ける。次いで200℃以上の温度で熱処理し、Niめっき層表面の酸化を進行させる。次いで樹脂塗装により特にエポキシ樹脂層を形成する。また、カチオン電着塗装によりエポキシ樹脂層を形成する場合は樹脂塗膜の焼付け硬化を180～260℃の温度で行なう。この場合、Niめっき層の熱処理と、樹脂塗膜の焼付け硬化とを200～260℃の温度で同時に行なってもよい。

【効果】 エポキシ樹脂層の付着性が向上し、磁石の耐食性が向上する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上）、FeおよびBを含有し、実質的に正方晶系の主相を有する永久磁石体表面に、外表面に酸化物を含有する表面層を形成したN1めっき層を有し、このN1めっき層上に樹脂層を形成したことを特徴とする永久磁石。

【請求項2】 前記樹脂層はエポキシ樹脂を含有する請求項1に記載の永久磁石。

【請求項3】 前記樹脂層の鉛筆硬度が4Hである請求項1または2に記載の永久磁石。

【請求項4】 R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上）、FeおよびBを含有し、実質的に正方晶系の主相を有する永久磁石体表面に、電気めっきによりSを含有する光沢剤を実質的に含まないN1めっき層を設け、200℃以上の温度で熱処理した後、樹脂塗装により樹脂層を形成することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項5】 前記樹脂層はエポキシ樹脂を含有する請求項4に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項6】 前記樹脂塗装がカチオン電着塗装であり、このカチオン電着塗装によりエポキシ樹脂を含有する塗膜を設け、180～260℃で焼成して前記塗膜を硬化させる請求項5に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項7】 R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上）、FeおよびBを含有し、実質的に正方晶系の主相を有する永久磁石体表面に、電気めっきによりSを含有する光沢剤を実質的に含まないN1めっき層を設けた後、カチオン電着塗装によりエポキシ樹脂を含有する塗膜を設け、200℃～260℃で焼成して前記塗膜を硬化させることを特徴とする永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上）、FeおよびBを含有する永久磁石体表面に、保護層を設ける永久磁石とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高性能を有する永久磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積として、32MGOeのものが量産されている。

【0003】 しかし、このものは、Sm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。希土類の中では原子量の小さい希土類元素、たとえばセリウムやプラセオジム、ネオジムは、サマリウムよりも豊富にあり価格が安い。また、Feは安価である。

【0004】 そこで、近年Nd-Fe-B系磁石が開発され、特開昭59-46008号公報では、焼結磁石が、また特開昭60-9852号公報では、高速急冷法

によるものが開示されている。

【0005】 このものは、25MGOe以上の高エネルギー積を示す高性能磁石であるが、主成分として酸化され易い希土類元素と鉄とを含有するため、耐食性が低く、性能の劣化、バラつき等が問題となっている。

【0006】 このようなR-Fe-B系磁石の耐食性の低さを改善することを目的として、耐食性を有する種々の保護層を表面に有する永久磁石あるいはその製造方法が提案されている（特開昭60-54406号公報、同60-63901号公報、同60-63902号公報、同61-130453号公報、同61-150201号公報、同61-166115号公報、同61-166116号公報、同61-166117号公報、同61-185910号公報、同61-270308号公報、同62-120004号公報、同63-77102号公報）。

【0007】 このような保護層は、金属、金属酸化物や金属窒化物等の化合物、ガラス、樹脂等の有機物、あるいはこれらの混合物を材質として構成されるものである。

【0008】 また、その設け方法としては、電気めっき等の液相めっき、スパッタ、イオンプレーティング、真空蒸着等の気相めっき、浸漬塗布、刷毛塗布、注入、溶融めっき、電着塗布等の塗布法などが適用されている。

【0009】 これらの方法により設けられた保護層のうち、電気めっきによるN1めっき層、特に半光沢N1めっき層は、量産性に優れ、保護層自体の耐食性が良く、しかも、機械的強度の点においても補強効果を発揮するため有用であるが、磁石の耐食性の点で未だ不十分である。

【0010】 また、前記特開昭61-130453号公報、同63-77102号公報には、磁石体表面に、電着塗装による耐食性樹脂層を有する永久磁石が開示されており、この公報にも記載されているように、エポキシ系カチオン電着塗装の場合、通常160～180℃程度で焼付けを行なっている。

【0011】 また、「Paper No.W3.1 presented at the Eleventh International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh, PA, 21-24 October, 1990. (Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA 15213; USA).」には、N1めっき層上に電着塗装により樹脂層を形成する場合、その付着性および耐食性を向上させるためにN1めっき層上にリン酸亜鉛処理を行ない、この後、電着塗装を行なう方法が提案されている。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、磁石の耐食性を向上させるため、磁石体表面に半光沢N1めっき層や無光沢N1めっき層を設けた後、さらにエポキシ系カチオン電着塗装によりN1めっき層上にエポキシ

樹脂層を設層する試みを行なった。

【0013】しかし、160～180℃でエポキシ樹脂層の焼付けを行なう場合、エポキシ樹脂層の付着性が悪く、しかも磁石の耐食性がわずかに向上しないことが判明した。

【0014】本発明者らは、このような現象につき検討を行なったところ、付着性や耐食性には、Niめっき層表面の酸化状態や樹脂塗膜の焼付硬化時の架橋反応の進行度が大きく関与していることが判明した。

【0015】なお、一般的には樹脂コートを行なう前に化成処理を施し、リン酸塩、クロム酸塩等の化成被膜を成膜し、付着性を向上させ、さらに耐食性を向上させるが、化成処理の制御が困難であり、しかも工程が増加するため量産上不利であり、さらに廃液処理等に関しても問題がある。

【0016】本発明の目的は、半光沢Niめっき層や無光沢Niめっき層上に、化成処理を行なわないで、樹脂塗装、特にカチオン電着塗装によりエポキシ樹脂層を設層し、樹脂層の付着性がよく、しかも耐食性が良好な永久磁石とその製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(7)の本発明により達成される。

(1) R (ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上)、FeおよびBを含有し、実質的に正方晶系の主相を有する永久磁石体表面に、外表面に酸化物を含有する表面層を形成したNiめっき層を有し、このNiめっき層上に樹脂層を形成したことを特徴とする永久磁石。

【0018】(2) 前記樹脂層はエポキシ樹脂を含有する上記(1)に記載の永久磁石。

【0019】(3) 前記樹脂層の鉛筆硬度が4Hである上記(1)または(2)に記載の永久磁石。

【0020】(4) R (ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上)、FeおよびBを含有し、実質的に正方晶系の主相を有する永久磁石体表面に、電気めっきによりSを含有する光沢剤を実質的に含まないNiめっき層を設層し、200℃以上の温度で熱処理した後、樹脂塗装により樹脂層を形成することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【0021】(5) 前記樹脂層はエポキシ樹脂を含有する上記(4)に記載の永久磁石の製造方法。

【0022】(6) 前記樹脂塗装がカチオン電着塗装であり、このカチオン電着塗装によりエポキシ樹脂を含有する塗膜を設層し、180～260℃で焼成して前記塗膜を硬化させる上記(5)に記載の永久磁石の製造方法。

【0023】(7) R (ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上)、FeおよびBを含有し、実質的に正方晶系の主相を有する永久磁石体表面に、電気めっきによりSを含有する光沢剤を実質的に含まないNiめっき層

を設層した後、カチオン電着塗装によりエポキシ樹脂を含有する塗膜を設層し、200℃～260℃で焼成して前記塗膜を硬化させることを特徴とする永久磁石の製造方法。

【0024】

【作用】本発明では、永久磁石体表面に、電気めっきによりSを含有しない光沢剤(半光沢剤)を含むNiめっき層や光沢剤を含まないNiめっき層を設層した後、200℃以上の温度で熱処理し、Niめっき層の表面を酸化せる。次いで、Niめっき層上に樹脂塗装により樹脂層、特にエポキシ樹脂層を形成する。

【0025】Niめっき層を200℃以上で加熱することにより、Niめっき層表層部の酸化が著しく進行し、Niの酸化により、Niめっき層とエポキシ樹脂層との付着性が向上する。

【0026】また、本発明では、熱処理後、Niめっき層上に、カチオン電着塗装によりエポキシ樹脂を含有する樹脂塗膜を設層し、180～260℃で焼成して樹脂塗膜を硬化させてエポキシ樹脂層を形成する。

【0027】この場合、180℃以上で熱硬化させることにより架橋反応を実質的に完全に終了させることができる。そしてNiめっき層とエポキシ樹脂層との界面における付着活性点は増大しているので、架橋反応の完了により、エポキシ樹脂はNiめっき層の多数の活性点と強固に付着する。しかも橋かけ密度の増加により、エポキシ樹脂層の透湿性が低下し、磁石の耐食性、特に耐湿性が格段と向上する。

【0028】また、本発明では、カチオン電着塗装によりエポキシ樹脂層を形成する場合は、Niめっき層の熱処理と、樹脂塗膜の焼成とを200～260℃の温度で同時に行うことにより、Niめっき層の表面に酸化物を含有する表面層が生成し、前記と同等の効果が得られ、しかも熱処理工程を1回にできるため量産上有利である。

【0029】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0030】本発明の永久磁石の製造方法では、まず、永久磁石体表面に、電気めっきによりSを含有する光沢剤を含まない、Niを主成分とするめっき層を設層することが好ましい。このようなNiめっき層としては、Sを含有しない光沢剤(半光沢剤)を含む、いわゆる半光沢Niめっき層、光沢剤を含まない、いわゆる無光沢Niめっき層等が挙げられる。

【0031】電気めっきによりNiめっき層を設層することにより、量産性に優れた高性能耐食膜を形成でき、Niを用いることにより、めっき層の強度を高め、優れた防錆効果を得ることができる。

【0032】また、Sを含有する光沢剤を用いないことにより、Sを含有する光沢剤を用いたものに比べて、N

1めっき層の電位が負な方向になるため、めっき層自体の耐食性が向上し、しかも後述する熱処理やエポキシ樹脂層の塗装の際、200℃以上の高温で熱処理ないし焼成しても脆化しなくなる。この場合、Sを含有する光沢剤を用いると200℃以上の高温で焼処理した場合、めっき層が脆化するため、本発明ではSを含有する光沢剤を実質的に使用しないことが好ましい。

【0033】このようなS含有光沢剤を含まないN1めっきに用いるめっき浴としては、ワット浴、スルファミン酸浴や、ホウフッ化浴、臭化ニッケル浴等が挙げられ、特に塩化ニッケル成分を実質的に含有しない浴が好ましい。

硫酸ニッケル	:	220~370g/l
ホウ酸	:	30~60g/l
Sを含有しない光沢剤	:	0~0.5g/l
界面活性剤	:	0.01~0.01g/l

【0037】なお、浴中の水も塩素を含有しないことが好ましく、浴中の塩素量は100ppm以下とすることが好ましい。めっき浴から塩素成分を除くことによって主に経時による錆やフクレの発生を防止することができる。

【0038】めっき条件は、pH2.7~4.5、温度35~70℃、電流密度0.2~20A/m<sup>2</sup>程度とすればよく、特に磁石の安定pH範囲内のpHが好ましい。

【0039】N1めっき層の層厚は、用途等により最適な範囲を選択すればよいが、通常、5~100μm程度である。

【0040】なお、前記の電気めっきを行なう前に、被めっき物である永久磁石体表面に硝酸等を用いてエッチングを行なうことが好ましい。エッチングにより磁石体とN1めっき層との密着性を向上させることができる。

【0041】本発明では、N1めっき層を設層後、200℃以上、特に200~300℃で熱処理し、N1めっき層表面の酸化を進行させる。熱処理温度が200℃未満では、N1めっき層表面の酸化が十分に進行しないため、樹脂層、特にエポキシ樹脂層との付着性が不十分である。

【0042】また、熱処理時の保持時間は、被処理対象物の実温が熱処理温度に達すればよいので、通常5分間程度以上、特に5~60分間程度とする。

【0043】なお、熱処理は大気中で行なうことが好ましい。

【0044】このような熱処理により、一般に表面から50~100Å程度の深さの表層部には、酸化物N1を含有する表面層が形成される。

【0045】熱処理後、本発明では化成処理を行わず、N1めっき層上に、樹脂塗装、特にカチオン電着塗装によりエポキシ樹脂等を含有する樹脂層を形成する。樹脂の種類について特に制限はないが、耐食性の点でエポキシ樹脂が好ましい。

\*【0034】なお、塩化ニッケル成分を含まない場合陽極の溶解が少なくなるため、ニッケルイオンを浴に補充する必要が生じる。このニッケルイオンは、硫酸ニッケルあるいは臭化ニッケルの溶液として補充するのが好ましい。

【0035】本発明で用いるSを含有しない光沢剤としては、従来の半光沢N1めっきに用いられるSを含有しない光沢剤等であれば特に制限がなく、例えば、ブチンジオール(2-ブチン-1,4-ジオール)、プロパルギルアルコール等が挙げられる。

【0036】前記のN1めっき浴としては、例えば、以下の組成のものが挙げられる。

硫酸ニッケル	:	220~370g/l
ホウ酸	:	30~60g/l
Sを含有しない光沢剤	:	0~0.5g/l
界面活性剤	:	0.01~0.01g/l

【0046】塗装方法には特に制限がなく、例えば、エポキシ樹脂等を含有する塗料を用いるエアスプレー塗装法、エポキシ系等のカチオンを含む塗料を用い、被処理永久磁石体を陰極にしたカチオン電着塗装法、エポキシ系等のアニオンを含む塗料を用い、被処理永久磁石体を陽極にしたアニオン電着塗装法等を用いればよいが、特に電着塗装法が好ましい。そして、電着塗装法の中でも付着性が良く、しかも耐透過性が良好なエポキシ樹脂層を形成できる点で、特にエポキシ系カチオン電着塗装が好ましい。

【0047】エポキシ等の樹脂層の塗装は、従来公知の方法に従って行なえばよく、電着塗装法については例えば、特開昭61-130435号公報、同63-77102号公報等に記載されているとおり行なえばよいが、エポキシ系カチオン電着塗装の場合は、エポキシ樹脂を含有する樹脂塗膜を設層した後、180~260℃、特に210~240℃で焼成して、塗膜の架橋反応による焼付硬化を完了させてエポキシ樹脂層を形成することが好ましい。焼成温度が前記範囲未満では架橋反応が完了しないため、十分な橋かけ密度が得られず、付着性や耐温性が不十分である。また、焼成温度が前記範囲を超えると、架橋構造が変化し、エポキシ樹脂層が硬く、脆くなり、しかも樹脂層の熱分解が生じ膜厚が著しく減少する。

【0048】また、焼成時の保持時間は、被処理対象物の実温が焼成温度に達すればよいので、通常5分間程度以上とする。この場合、保持時間が長すぎると架橋構造が変化してしまうため、保持時間は5~60分間程度、特に20~40分間程度が好ましい。

【0049】なお、雰囲気は大気中でよい。

【0050】また、本発明では、カチオン電着塗装を行なう場合、N1めっき層の熱処理と、樹脂塗膜の焼成とをほぼ同時に行ってもよい。

【0051】この場合、前記の理由から熱処理および焼

成温度は、200～260℃、好ましくは210～240℃とする。また、保持期間は5～60分間程度、特に20～40分間程度が好ましく、熱処理および焼成は、Ni酸化物を生成させるため、大気中で行なうことが好ましい。

【0052】エポキシ等の樹脂層の層厚は、用途等により最適な範囲を選択すればよいが、通常、15～25μm程度である。また、その表面硬度は4Hであることが好ましい。5H以上となると付着性が低下し、3H以下となると耐食性が低下する。本発明において前記Niめっき層およびエポキシ樹脂層が表面に設けられる永久磁石体は、R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上）、FeおよびBを含有するものである。

【0053】R、FeおよびBの含有量は、

5. 5at% ≤ R ≤ 30at%

4.2at% ≤ Fe ≤ 90at%

2at% ≤ B ≤ 28at%

であることが好ましい。

【0054】特に、永久磁石体を焼結法により製造する場合、下記の組成であることが好ましい。

【0055】希土類元素Rとしては、Nd、Pr、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Sm、Ce、Gd、Er、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち1種以上を含むものが好ましい。

【0056】なお、Rとして2種以上の元素を用いる場合、原料としてミッシュメタル等の混合物を用いることもできる。

【0057】Rの含有量は、8～30at% であることが好ましい。

【0058】8at% 未満では、結晶構造がα-鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高い保磁力（1Hc）が得られず、30at% を超えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下する。

【0059】Feの含有量は4.2～90at% であることが好ましい。

【0060】Feが4.2at% 未満であるとBrが低下し、90at% を超えると1Hcが低下する。

【0061】Bの含有量は、2～28at% であることが好ましい。

【0062】Bが2at% 未満であると菱面体組織となるため1Hcが不十分であり、28at% を超えるとBリッチな非磁性相が多くなるため、Brが低下する。

【0063】なお、Feの一部をCoで置換することにより、磁気特性を損なうことなく温度特性を改善することができる。この場合、Co置換量がFeの50%を超えると磁気特性が劣化するため、Co置換量は50%以下とすることが好ましい。

【0064】また、R、FeおよびBの他、不可避的不純物としてNi、Si、Al、Cu、Ca等が全体の3at% 以下含有されていてもよい。

【0065】さらに、Bの一部を、C、P、S、Cuのうちの1種以上で置換することにより、生産性の向上および低コスト化が実現できる。この場合、置換量は全体の4at% 以下であることが好ましい。

【0066】また、保磁力の向上、生産性の向上、低コスト化のために、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Hf等の1種以上を添加してもよい。この場合、添加量は総計で10at% 以下とすることが好ましい。

【0067】本発明における永久磁石体は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有する。

【0068】この主相の粒径は、1～100μm程度であることが好ましい。

【0069】そして、通常、体積比で1～50%の非磁性相を含むものである。

【0070】このような永久磁石体は、前述した特開昭61-185910号公報等に関連されている。

【0071】上記のような永久磁石体は、以下に述べるような焼結法により製造されることが好ましい。

【0072】まず、所望の組成の合金を鋳造し、インゴットを得る。

【0073】得られたインゴットを、スタンプミル等により粒径10～100μm程度に粗粉砕し、次いで、ボールミル等により0.5～5μm程度の粒径に微粉砕する。得られた粉末を、好ましくは磁場中にて成形する。この場合、磁場強度は10kOe以上、成形圧力は1～5t/cm<sup>2</sup>程度であることが好ましい。

【0074】得られた成形体を、1000～1200℃で0.5～5時間焼結し、急冷する。なお、焼結雰囲気は、Arガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

【0075】この後、好ましくは不活性ガス雰囲気中で、500～900℃にて1～5時間時効処理を行なう。

【0076】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

粉末冶金法によって作製した14Nd-1Dy-7B-78Fe（数字は原子比）の組成をもつ焼結体をAr雰囲気中で600℃にて2時間時効処理を施し、56×408（mm）の大きさに加工し、さらにパレル研磨処理により面取りを行なって永久磁石体を得た。

#### 【0077】永久磁石体の脱脂・脱錆

ジャパンメタルフィニッシングカンパニー社製エンドックス114溶液（120g/l、60℃）に、上記のようにして作製した永久磁石体を10分間浸漬した。

#### 【0078】酸浸漬処理

イオン交換水（塩素含有量0.5ppm）を用いて1N

HNO<sub>3</sub> 溶液を調整した。この溶液に、上記処理を施した永久磁石体を室温で5分間浸漬した。

#### 【0079】Niめっき層の設け

上記の処理を施した永久磁石体を前記のイオン交換水中で超音波洗浄した。超音波は、海上電機製6361型を\*

(めっき浴組成)

硫酸ニッケル (Ni, SO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O)	: 300 g/l
ホウ酸 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	: 40 g/l
2-ブチン-1, 4-ジオール (S不含有光沢剤)	: 0.3 g/l
ラウリル硫酸ナトリウム	: 0.05 g/l

このようにして、膜厚10μmの半光沢Niめっき層を得た。なお、膜厚はセイコー電子蛍光X線膜厚計により測定した。

#### 【0082】Niめっき層の熱処理

Niめっき層設け後、220℃にて30分間大気中で熱処理を行ない、Niめっき層の表面を酸化させた。

【0083】この場合、Niめっき層表面の酸化状態と、熱処理温度との関係を確認するため、別途熱処理温度をそれぞれ換えて20分間熱処理を行なった種々の試料を作製した。そして、各試料に対しESCAを用いて分析を行ない、Niの光電子スペクトルの2P<sub>3/2</sub>電子のピークにより、Ni<sup>2+</sup> (酸化物) / Ni<sup>0</sup> (金属) のピーク強度比を求めた。なお、ピーク強度比Ni<sup>2+</sup> (酸化物) / Ni<sup>0</sup> (金属) は、1分エッチング後のデータであり、結果を図1のグラフに示す。

【0084】図1に示されるグラフから200℃以上で熱処理することにより、Niめっき層表面の酸化が著しく進行することが判る。

#### 【0085】エポキシ樹脂層の形成

次いで、SD-350 (日本ペイント株式会社製) にて脱脂した後、Niめっき層上にカチオン電着塗装を行なった。

【0086】電着塗料には、エポキシ系のパワートップU-100ブラック (日本ペイント株式会社製) を用い、永久磁石体を陰極とし、温度27℃、電圧250V、時間150秒間の条件で、樹脂塗膜を形成した。そして大気中にて220℃で30分間焼成して膜厚20μmのエポキシ樹脂層を形成した。なお膜厚は、塗膜を部分的にはがした後、表面粗さ計にて測定した。

【0087】このようにして作製した永久磁石をサンプルNo. 1とする。

【0088】また、サンプルNo. 1において、カチオン電着塗装の焼成温度を表1のとおり換えたサンプルNo. 2、4~6と、Niめっき層の熱処理を行わず、カチオン電着塗装の焼成温度を表1のとおり換えた比較用サンプルNo. 3と、Niめっき層の熱処理を行わず、エポキシ樹脂層を形成しない比較用サンプルNo. 7とを作製した。

【0089】ここでカチオン電着塗装によるエポキシ樹脂は、焼成による焼付硬化時にウレタン反応による架橋

\*用い、26kHz、600Wにて印加した。

【0080】洗浄後、下記組成のめっき浴を用い、浴温55℃、電流密度3A/dm<sup>2</sup>にてラック法により電気めっきを行なった。浴pHは、4.5とした。

#### 【0081】

反応が起こり、ブトキシエタノール、2-エトキシエタノール、メチルイソブチルケトン等が発生するが、このガスの発生が止んだ時点で完全に架橋反応が終了する。そこで、焼成温度と、エポキシ樹脂層の架橋状態との関係を確認するため、別途焼成温度をそれぞれ換えて20分間焼成を行なった種々の試料を作製した。そして、各試料に対し、クロマトグラフィーにより100℃、30分間に試料から発生する全ガス量を測定した。この結果を図2のグラフに示す。

【0090】図2に図されるグラフから、焼成温度が180℃以上になるとガスの発生が止まり、架橋反応が終了することが判る。なお、発生ガス量が0になっていないのは、ガスクロマトグラフィーの検出限界によるものである。

【0091】得られた各サンプルに対し、下記の評価を行なった。

#### (1) 付着性

初期および85℃、80%RHの雰囲気中に168時間保存した後のそれぞれについて、ASTM D3359のクロスカットテープテストに従って、エポキシ樹脂層の付着性試験を行なった。

#### 評価基準

- 5B: 切端の交点と正方形の一目一目に剥れがない
- 4B: 欠損部が存在し、その面積が全正方形面積の5%未満
- 3B: 欠損部が存在し、その面積が全正方形面積の5%以上15%未満
- 2B: 欠損部が存在し、その面積が全正方形面積の15%以上35%未満
- 1B: 欠損部が存在し、その面積が全正方形面積の35%以上65%未満
- 0B: 欠損部が存在し、その面積が全正方形面積の65%以上

【0092】(2) 耐食性 85℃、85%RHの雰囲気中に保存し、500時間および1000時間経過後のそれぞれについて、磁石の赤錆やフクレの発生状況を確認した。

#### 【0093】(3) 鉛筆硬度

これらの結果は表1に示されるとおりである。

#### 【0094】

【表1】

表 1

サンプル No.	Niめっき層 の熱処理	電着塗装の 焼成温度 (°C)	樹脂層の 鉛筆硬度	付着性		耐食性	
				初期	168 時間後	500 時間後	1000時間後
1 (本発明)	あり	220	4H	5B	5B	変化なし	変化なし
2 (本発明)	あり	180	4H	5B	4B	変化なし	変化なし
3 (比較)	なし	180	4H	5B	3B	変化なし	変化なし
4 (本発明)	あり	200	4H	5B	5B	変化なし	変化なし
5 (本発明)	あり	240	4H	5B	5B	変化なし	変化なし
6 (本発明)	あり	260	4H	5B	5B	変化なし	変化なし
7 (比較)	なし	—	—	—	—	赤錆発生	フクレ発生

(7)

特開平4-288804

12

【0095】表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。

【0096】なお、比較用サンプルNo. 3の付着性が比較的良好なのは、カチオン電着塗装時の焼成温度が180℃であるため、エポキシ樹脂層の橋かけ密度の増加によりエポキシ樹脂層とNiめっき層との付着活性点が増加したためであるが、同じ180℃で焼成を行なった本発明のサンプルNo. 2をみるとさらに付着性が向上しており、Niめっき層の熱処理の効果が判る。

10 【0097】実施例2

実施例1のサンプルNo. 1において、Niめっき層設層後に単独ではNiめっき層の熱処理を行わず、カチオン電着塗装によるエポキシ樹脂層の形成の際、Niめっき層の熱処理を兼ねた樹脂塗膜の焼付硬化のための焼成を大気中にて、220℃で30分間行なってサンプルNo. 8を作製した。

【0098】また、サンプルNo. 8において、Niめっき層の熱処理を兼ねた樹脂塗膜の焼付硬化のための焼成温度を表2のとおり換えたサンプルNo. 11~13と、比較用サンプルNo. 9、10および14と、さらにエポキシ樹脂層を形成しない比較用サンプルNo. 15とを作製した。

【0099】得られた各サンプルに対し、実施例1と同様の評価を行なった。結果は表2に示されるとおりである。

【0100】

【表2】

30

40



表 2

サンプル No.	電着塗装の 焼成温度 (°C)	樹脂層の 鉛筆硬度	付着性		耐食性	
			初期	168 時間後	500 時間後	1000 時間後
8 (本発明)	220	4H	5B	5B	変化なし	変化なし
9 (比較)	160	4H	5B	0B	変化なし	赤錆発生
10 (比較)	180	4H	5B	3B	変化なし	変化なし
11 (本発明)	200	4H	5B	4B	変化なし	変化なし
12 (本発明)	240	4H	5B	5B	変化なし	変化なし
13 (本発明)	260	4H	5B	5B	変化なし	変化なし
14 (比較)	280	5H	5B	3B	変化なし	変化なし
15 (比較)	—	—	—	—	赤錆発生	フクレ発生

【0101】表2に示される結果から本発明の効果が明らかである。

【0102】なお、比較用サンプルNo. 10の付着性が比較的良好なのは、180℃で焼成したため、エポキシ樹脂層の橋かけ密度の増加によりエポキシ樹脂層とNiめっき層との付着活性点が増加したためである。

【0103】また、比較用サンプルNo. 14は、付着性が比較的良好であるが、エポキシ樹脂層の脆化がみられた。

【0104】

【発明の効果】本発明の永久磁石の製造方法によればS

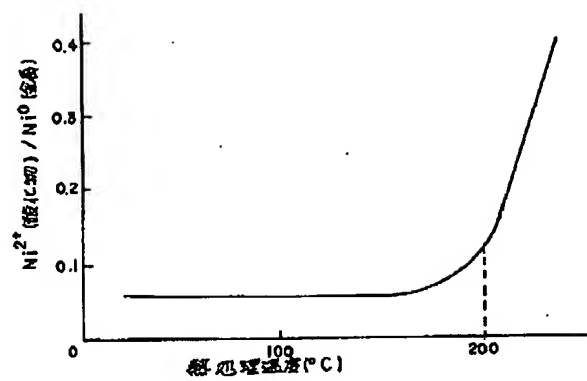
含有光沢剤を含まないNiめっき層と、樹脂層、特にエポキシ樹脂層との付着性が向上し、しかも磁石の耐食性が向上する。このため、信頼性が高い永久磁石が実現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】Niめっき層表面のNi<sup>2+</sup> (酸化物) / Ni<sup>0</sup> (金属) のピーク強度比と、熱処理温度との関係を示すグラフである。

【図2】焼成後にエポキシ樹脂層から発生する全ガス量と、焼成温度との関係が示されるグラフである。

【図1】



【図2】

